

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08J 3/09 // C08L 77:12</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/11153</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 19. März 1998 (19.03.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/04662 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 27. August 1997 (27.08.97) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 36 984.3 12. September 1996 (12.09.96) DE 196 40 032.5 27. September 1996 (27.09.96) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> TILS, Peter [DE/DE]; Am Hagedorn 14, D-52355 Düren (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> ESSER, Hans-Peter [DE/DE]; Werner Erkens Strasse 30, D-50226 Frechen (DE). <b>(74) Anwälte:</b> PAUL, Dieter-Alfred usw.; Fichtestrasse 18, D-41464 Neuss (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

**(54) Title:** PROCESS FOR THE PRODUCTION OF BIOLOGICALLY DEGRADABLE ALIPHATIC POLYESTER AMIDE SOLUTIONS

**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON LÖSUNGEN BIOLOGISCH ABBAUBARER KUNSTSTOFFE, INS-BESONDERE ALIPHATISCHER POLYESTERAMIDE

**(57) Abstract**

Disclosed is a process for the production of biologically degradable plastics, especially aliphatic polyester amides. Said process is characterized by the fact that the aliphatic polyester amide is placed in a solvent mixture containing: (A) C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alcohol (B) C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ketone and/or c) aromatic carboxylic acid or salt thereof. The solutions obtained can be used in the production of films for the coating of substrates and as adhesives.

**(57) Zusammenfassung**

Es wird ein Verfahren zum Herstellen von Lösungen biologisch abbaubarer Kunststoffe, insbesondere aliphatischer Polyesteramide, beansprucht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das aliphatische Polyesteramid in ein Lösungsmittelgemisch enthaltend (A) ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohol, (B) ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Keton und/oder (C) eine aromatische Carbonsäure oder ein Salz davon, gegeben wird. Die erhaltenen Lösungen eignen sich zum Herstellen von Folien, zum Beschichten von Substraten und als Klebstoffe.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung:Verfahren zum Herstellen von Lösungen biologisch abbaubarer Kunststoffe, insbesondere aliphatischer Polyesteramide

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Lösungen biologisch abbaubarer Kunststoffe, insbesondere aliphatischer Polyesteramide sowie die Verwendung der erhaltenen Lösung zur Herstellung von Folien und zum Beschichten von Substraten aus Metall, Papier, Holz, Kunststoff, Keramik und Lebensmitteln.

Kunststoffe finden im Haushalt, Gewerbe und Industrie eine breite Anwendung, beispielsweise als Formkörper, Folien und Beschichtungen. Ihre Entsorgung nach Gebrauch stellt jedoch ein zunehmendes Problem dar. In den letzten Jahren sind daher auch biologisch abbaubare Kunststoffe entwickelt worden.

Aus Polym. Bull. 28 (1992) 301-307 sind Polyesteramide auf Basis natürlicher Aminosäuren bekannt. Ihre Herstellung erfolgt über eine aufwendige Schutzgruppentechnik, da es sich in der Regel um natürliche Aminosäuren in Kombination mit Hydroxycarbonsäuren handelt, was sehr umständlich ist. Hinzu kommt, daß diese Polymere über keinerlei mechanische Eigenschaften verfügen, die für die Herstellung von Gebrauchsgegenständen notwendig sind.

Weitere biologisch abbaubare Polyesteramide aus Milchsäure, Diaminen und Dicarbonsäuredichloriden werden in den US-Patentschriften 4,343,931 und 4,529,792 offenbart. Aus den japanischen Patentschriften 79 113 593 und 79 109 594 sind biologisch abbaubare Polymere aus Caprolacton und Caprolactam be-

kannt. Die voranstehend genannten Polyesteramide sind jedoch aufwendig herzustellen.

Ein weiteres Polyesteramid wird in der europäischen Patentanmeldung EP 641 817 offenbart. Das dort beschriebene Polyesteramid ist thermoplastisch verarbeitbar und biologisch abbaubar. Es weist einen Schmelzpunkt von mindestens 75°C auf und der Gewichtsanteil der Esterstrukturen beträgt zwischen 30 und 70 % und der Anteil der Amidstrukturen zwischen 70 und 30 %. Das beschriebene Polymer weist gute mechanische Eigenschaften auf. Die Verarbeitbarkeit ist jedoch sehr schwierig. Die Herstellung von Formkörpern aus den Polymeren kann nur in Substanz erfolgen. Lösungen, beispielsweise in Ethanol, sind nicht stabil und führen innerhalb kurzer Zeit zur Zersetzung des Polymers.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Lösungen von biologisch abbaubaren Polyesteramiden herzustellen, um diese einer vereinfachten und verbesserten Verarbeitbarkeit zu führen zu können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen von Lösungen biologisch abbaubarer Kunststoffe, insbesondere aliphatischer Polyesteramide, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das aliphatische Polyesteramid in ein Lösungsmittelgemisch enthaltend

- (A) ein  $C_1-C_4$ -Alkohol,
- (B) ein  $C_1-C_6$ -Keton und/oder
- (C) eine aromatische Carbonsäure oder ein Salz davon,

gegeben wird.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß biologisch abbaubare aliphatische Polyesteramide sich gut in dem erfindungsgemäßen Lösungsmittelgemisch, das die Komponenten A, B und/oder

C enthält, lösen lassen. Bereits nach wenigen Minuten quillt das Polymer in der Lösung auf und löst sich. Die Lösungsgeschwindigkeit kann ggf. durch mechanische Einwirkungen, wie Rühren, erhöht werden.

Die erhaltene Lösung ist über mehrere Tage stabil, ohne daß ein Abbau der Polymerstruktur beobachtet wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform erfaßt das Verfahren folgende Schritte:

- a) der Kunststoff wird in ein Behältnis gefüllt;
- b) das Lösungsmittelgemisch wird in das Behältnis gegeben, bis der Kunststoff von dem Lösungsmittelgemisch bedeckt ist;
- c) Kunststoff und Lösungsmittelgemisch werden bei verschlossenem Behältnis stengelassen, bis der Kunststoff unter Aufweichung aufgequollen ist;
- d) der aufgeweichte und aufgequollene Kunststoff wird mechanisch zerkleinert und die gebildete Emulsion vorzugsweise gefiltert.

Während des Quellvorgangs kann es vorteilhaft sein, weiteres Lösungsmittel zuzugeben, um den Quellvorgang zu beschleunigen bzw. ein weiteres Aufquellen des Kunststoffes zu bewirken, wenn das ursprünglich in das Behältnis gegebene Lösungsmittelgemisch vollständig vom Kunststoff aufgenommen ist.

Um dabei die Aufnahmeoberfläche des Kunststoffes zu vergrößern, kann es angebracht sein, während des Quellvorgangs den Kunststoff mechanisch zu verkleinern, um so das Verfahren zu beschleunigen.

Um eine klare Lösung zu erhalten, wird der aufgeweichte und

aufgequollene Kunststoff vorzugsweise gefiltert, wobei die ausgefilterten Feststoffe einem neuen Ansatz aus Kunststoff/Lösungsmittelgemisch zugeführt werden können.

Gemäß einer alternativen Ausführungsform wird puderförmiger Kunststoff in ein Lösungsmittel unter ständigem Umrühren eingegeben, so daß er sich sofort auflöst und eine Beschichtung durchgeführt werden kann.

Als  $C_1$ - $C_4$ -Alkohole der Komponente A werden vorzugsweise Methanol und/oder Ethanol eingesetzt, wobei es aus ökologischen Gründen bevorzugt ist, Methanol und Ethanol einzusetzen, die aus pflanzlichen Rohstoffen gewonnen wurden. Das Lösungsmittelgemisch enthält den  $C_1$ - $C_4$ -Alkohol vorzugsweise in einer Menge von 70 bis 98,9 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 90 bis 98,9 Gew.-%.

Als  $C_1$ - $C_6$ -Keton haben sich Aceton und Butanon (Methylethylketon) als besonders geeignet erwiesen. Das Keton ist im Lösungsmittelgemisch vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-%, enthalten.

Als aromatische Carbonsäure haben sich insbesondere Benzoesäure und deren Derivate, d.h. Verbindungen in denen der aromatische Ring substituiert, erwiesen. Bevorzugt werden Benzoate eingesetzt, wobei Denatoniumbenzoat besonders bevorzugt ist. Die Komponente C ist im Lösungsmittelgemisch üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 5 ppm enthalten.

Ein bevorzugt eingesetztes Polyesteramid ist aus aliphatischen Monomeren aufgebaut, worin der Gewichtsanteil der Esterstruktur zwischen 30 und 70 % und der Anteil der Amidstruktur zwischen 70 und 30 % beträgt. Damit eine Anwendung des Polymers im Außenbereich, d.h. auch in der Sonne, möglich ist, sollte das Polyesteramid einen Schmelzpunkt von mindestens 75°C aufweisen.

Als Polyesteramide haben sich insbesondere solche als geeignet erwiesen, wie sie in der europäischen Patentanmeldung EP 0 641 817 beschrieben werden.

Das mittlere Molekulargewicht ( $M_w$ , ermittelt nach Gelperchromatographie in n-Kresol gegen Standardpolystyrol) beträgt von 10.000 bis 300.000, vorzugsweise 20.000 bis 150.000.

Die bevorzugt eingesetzten Polyesteramide können in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen der Amid- bzw. esterbildenden Ausgangskomponenten und anschließender Polymerisation, erhalten werden. Die Synthese kann sowohl nach der "Polyamid-Methode" durch stoechiometrisches Mischen der Ausgangskomponenten ggf. unter Zusatz von Wasser und anschließendes Entfernen von Wasser aus dem Reaktionsgemisch als auch nach der "Polyester-Methode" durch Zugabe eines Überschusses an Diol mit Verästelung der Säuregruppen und nachfolgender Umästerung bzw. Umamidierung dieser Ester erfolgen. In der zweiten Verfahrensvariante wird in dem Wasser auch überschüssiges Glycol abdestilliert.

Die Anordnung der Ester- bzw. der Amidsegmente erfolgt, schon bedingt durch die Synthesebedingungen, rein statistisch. Es können aber auch Polyesteramide eingesetzt werden, in denen die Monomere als längere Segmente im Polymermolekül verteilt sind.

Zur Herstellung der bevorzugt eingesetzten Polyesteramide werden als Monomere beispielsweise die folgenden eingesetzt:

Dialkohole, wie Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglycol, etc. und/oder Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure sowie deren niedere Alkylester, und/oder Hydroxycarbonsäuren und Lactone, wie Caprolacton etc., und /oder Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propa-

nolamin etc., und/oder cyclische Lactame wie  $\epsilon$ -Caprolactam und Laurinlactam etc., und/oder  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren wie Aminocapronsäure etc. und/oder Mischungen (1:1 Salze) aus Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Bernsteinsäure usw. und Diaminen wie Hexamethyldiamin, Diaminobutan usw.

Ebenso können auch Hydroxyl- oder säureterminierte Polyester mit Molekulargewichten zwischen 200 und 10.000 als esterbildende Komponente eingesetzt werden.

Die erhaltenen Polyesteramide können weiterhin 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% an sog. Verzweigern enthalten. Derartige Verbindungen können z.B. trifunktionelle Alkohole wie Trimethylpropan oder Glycerin, tetrafunktionelle Alkohole wie Pentaerythrit, trifunktionelle Carbonsäuren wie Citronensäure sein. Durch Einbau derartiger Verbindungen wird die Schmelzviskosität der Polyesteramide erhöht. Die biologische Abbaubarkeit dieser Materialien wird jedoch nicht behindert.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Lösungsmittelgemisch kann neben den oben genannten Komponenten A, B und C noch weitere Bestandteile enthalten, die die Löslichkeit der Polymere verbessern und die Lösung ggf. stabilisieren. Das Gemisch kann ebenfalls Wasser in einer Menge bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Folien bieten für biologisch abbaubare Polyesteramide eine deutlich verbreitete Anwendungspalette als die Reinsubstanzen.

So lassen sich beispielsweise aus den Lösungen Folien gießen. Es werden klare, elastische Folien erhalten, die in beliebigen Dicken herstellbar sind und beispielsweise als kompostierbare Müllbeutel oder Milchfolien eingesetzt werden können.



Die Folien können beliebige Füllstoffe enthalten, wobei darauf geachtet werden sollte, daß die Kompostierbarkeit der Polymere durch diese Zusätze nicht beeinträchtigt wird. Beispiele für Füllstoffe sind Talkum,  $\text{CaSO}_4$ , beispielsweise Gips, das bei der Rauchgasentschwefelung anfällt, Kompost, Torf, Blumenerde etc. Insbesondere die zuletzt genannten Füllstoffe ermöglichen den Einsatz der biologisch abbaubaren Polymere in der Landwirtschaft und im Gartenbau.

Eine weitere mögliche Verwendung der erfindungsgemäß erhaltenen Lösung ist der Einsatz zum Beschichten von Substraten von Metall, Papier, Holz, Kunststoff, Keramik und Lebensmitteln. Dabei kommt die Verwendung als Schutzüberzug für Metallsubstrate und Glas als Schutzüberzug beim Transport in Betracht. Ferner kann beispielsweise Papier oder Pappe beschichtet werden, so daß die mechanischen Eigenschaften von Pappe und Papier sowie die Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit und Wasser erhöht wird, das Papier aber nach Gebrauch dem ökologischen Kreislauf wieder zugeführt werden kann. Die Beschichtung kann dabei beispielsweise im Tauchverfahren, durch Auftragen mittels Pinsel oder im Sprühverfahren erfolgen. Die sich jeweils bildenden Folien können in kürzester Zeit rückstandsfrei in der Gesamtheit abgezogen werden.

Eine weitere Verwendung der erfindungsgemäß erhaltenen Lösungen ist die als Klebstoff. Die Lösungen in konzentrierter Form werden dazu auf die zu verbindenden Flächen bzw. Punkte aufgetragen, nach einer kurzen Abluftzeit, die der Verdunstung des Lösungsmittelgemisches dient, werden die Flächen zusammengepreßt.

#### Beispiel 1:

10 gr. des Polymers werden in ein Becherglas gegeben. 300 ml eines Lösungsmittelgemisches bestehend aus 94 Gew.-% Ethylalkohol, 2 Gew.-% Methylethylketon, 0,1 Gew.-% Denatoniumbenzoat

und Wasser ad 100 dazugegeben und 3 Tage stehengelassen. Nach einigen Stunden konnte ein Aufquellen des Polymers beobachtet werden. Nach 2 Tagen war das Polymer vollständig aufgelöst, es wurde eine klare dünnflüssige Lösung erhalten.

Als Polymer wurde BAK 1095 (Handelsprodukt der Bayer AG, Leverkusen) verwendet. Es kann auch BAK 2195 verwendet werden.

#### Beispiel 2:

300 g des Polymers werden in ein Becherglas gegeben. Das Lösungsmittelgemisch wird zugegeben und bei geschlossenem Gefäß, in dem ein Vakuum gezogen wird 24 Stunden ohne eine Erwärmung stehengelassen, bis eine Volumenvergrößerung und farbliche Veränderung des Kunststoffes festgestellt werden.

Der Kunststoff wird erneut mit Lösungsmittel abgedeckt und dann bei geschlossenem Becherglas etwa 24 Stunden lang stehengelassen.

Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis eine etwa dreifache Volumenvergrößerung festgestellt wird und der Kunststoff fast klar ist. Die Oberfläche des Kunststoffes ist dann soweit aufgeweicht, daß eine mechanische Zerkleinerung mittels eines einfachen Rührwerks möglich ist. Auch dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt, wobei gegebenenfalls zur Verdünnung weiteres Lösungsmittel beigegeben wird, bis eine dünnflüssige Lösung erhalten wird. Diese wird durch einen feinmaschigen Filter gepreßt, um die noch in der Emulsion enthaltenen Feststoffe zu entfernen.

Als Kunststoff wurde BAK 1095 verwendet. Es kann auch BAK 2195 verwendet werden.

Ansprüche:

Peter Tilg, Am Hagedorn 14, D-52355 Düren

Verfahren zum Herstellen von Lösungen biologisch abbaubarer  
Kunststoffe, insbesondere aliphatischer Polyesteramide

1. Verfahren zum Herstellen von Lösungen biologisch abbaubarer Kunststoffe, insbesondere aliphatischer Polyesteramide, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das aliphatische Polyesteramid in ein Lösungsmittelgemisch enthaltend

- (A) ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkohol,
- (B) ein  $C_1$ - $C_6$ -Keton und/oder
- (C) eine aromatische Carbonsäure oder ein Salz davon,

gegeben wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als  $C_1$ - $C_4$ -Alkohol Methanol und/oder Ethanol eingesetzt werden.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Keton Aceton und/oder Methyllethylketon eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatische Carbonsäure Benzoesäure ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesteramid ein Copolymer auf Basis von aliphatischen Monomeren ist und einen Schmelz-

punkt von mindestens 75°C aufweist und der Gewichtsanteil der Esterstruktur zwischen 30 und 70 % und der Anteil der Amidstruktur zwischen 70 und 30 % beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittelgemisch Wasser in einer Menge bis zu 30 Gew.-% enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
  - a) der Kunststoff wird in ein Behältnis gefüllt;
  - b) das Lösungsmittelgemisch wird in das Behältnis gegeben, bis der Kunststoff von dem Lösungsmittelgemisch bedeckt ist;
  - c) Kunststoff und Lösungsmittelgemisch werden bei verschlossenem Behältnis stengelassen, bis der Kunststoff unter Aufweichung aufgequollen ist;
  - d) der aufgeweichte und aufgequollene Kunststoff wird mechanisch zerkleinert und die gebildete Emulsion vorzugsweise gefiltert.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Quellvorgang unter Vakuum stattfindet.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß während des Aufquellens des Kunststoffes erneut wenigstens einmal Lösungsmittel zugegeben wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufquellzeit 2 bis 60 Stunden

den beträgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß während der Zerkleinerung des aufgequollenen Kunststoffes weiteres Lösungsmittel zugegeben wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Filterung ausgefilterten Feststoffe einem neuen Ansatz von Kunststoff/Lösungsmittelgemisch zugegeben werden.
13. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 12 erhaltenen Lösung zur Herstellung von Folien.
14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Folien Füllstoffe enthalten.
15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Füllstoffe Kompost, Torf, Blumenerde und/oder  $\text{CaSO}_4$  eingesetzt werden.
16. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 12 erhaltenen Lösung zum Beschichten von Substraten aus Metall, Glas, Papier, Holz, Kunststoff, Keramik und Lebensmitteln.
17. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 12 erhaltenen Lösung als Klebstoff.

***This Page Blank (uspto)***

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04662

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08J3/09 //C08L77:12

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 13734 A (FRANZ HAAS WAFFELMASCHINEN INDUSTRIEGESELLSCHAFT MBH) 23 June 1994 see claims 1,2,4-6 see example 6	1-3
A	CA 2 171 498 A (SEKISUI KASEIHIN KOGYO KK) 10 September 1996 see page 1, paragraph 1 see claims 19,20,22	1,2,4,5
A	EP 0 641 817 A (BAYER AG) 8 March 1995 cited in the application see claims 1,2 see page 4, line 38 - page 4, line 55	1,5, 13-17



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 January 1998

Date of mailing of the international search report

29/01/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hallemeesch, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/04662

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9413734 A	23-06-94	AT 156161 T CA 2150929 A CZ 9501312 A DE 59307028 D EP 0672080 A JP 8504452 T PL 309250 A SK 69995 A US 5576049 A	15-08-97 23-06-94 13-12-95 04-09-97 20-09-95 14-05-96 02-10-95 06-12-95 19-11-96
CA 2171498 A	10-09-96	JP 8245877 A JP 8311335 A JP 9048850 A EP 0731127 A	24-09-96 26-11-96 18-02-97 11-09-96
EP 641817 A	08-03-95	DE 4327024 A JP 7102061 A US 5644020 A	16-02-95 18-04-95 01-07-97



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08J3/09 //C08L77:12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 94 13734 A (FRANZ HAAS WAFFELMASCHINEN INDUSTRIEGESELLSCHAFT MBH) 23.Juni 1994 siehe Ansprüche 1,2,4-6 siehe Beispiel 6 ---	1-3
A	CA 2 171 498 A (SEKISUI KASEIHIN KOGYO KK) 10.September 1996 siehe Seite 1, Absatz 1 siehe Ansprüche 19,20,22 ---	1,2,4,5
A	EP 0 641 817 A (BAYER AG) 8.März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2 siehe Seite 4, Zeile 38 - Seite 4, Zeile 55 -----	1,5, 13-17



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16.Januar 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/01/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hallemeesch, A

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröf. ichtungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nternationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04662

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9413734 A	23-06-94	AT 156161 T	15-08-97
		CA 2150929 A	23-06-94
		CZ 9501312 A	13-12-95
		DE 59307028 D	04-09-97
		EP 0672080 A	20-09-95
		JP 8504452 T	14-05-96
		PL 309250 A	02-10-95
		SK 69995 A	06-12-95
		US 5576049 A	19-11-96
CA 2171498 A	10-09-96	JP 8245877 A	24-09-96
		JP 8311335 A	26-11-96
		JP 9048850 A	18-02-97
		EP 0731127 A	11-09-96
EP 641817 A	08-03-95	DE 4327024 A	16-02-95
		JP 7102061 A	18-04-95
		US 5644020 A	01-07-97